ÜBER
PHOSPHORHALTIGE DERIVATE
DES
1-PHENYL-3-METHYL-5-CHLORPYRAZOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZU ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

THEODOR TENNER

AUS DARMSTADT.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1904.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Im Andenken an seinen

unvergeßlichen Vater, seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552724_0034

Einleitung.

Von A. Michaelis wurden zuerst organische Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe im Jahre 1873 erhalten[1], indem von ihm das Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ dargestellt wurde. Später fanden dann Michaelis und seine Schüler eine grosse Anzahl von Homologen des Phosphenylchlorides[2] und entdeckten auch die sekundären Chlorphosphine sowie die tertiären aromatischen Phosphine[3].

Zu ihrer Darstellung bediente man sich folgender drei Methoden:

Das Phosphenylchlorid wurde dadurch erhalten, dass Benzol durch ein glühendes Rohr mit Phosphortrichlorid in einem von A. Michaelis angegebenen Apparate geleitet wurde. Diese Methode war aber schon für die Homologen des Benzols nicht mehr anwendbar. Toluol z. B. bildet nach Michaelis und Lange[4] bei dem Durchleiten mit Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr Stilben und Dibenzyl, während

[1] Ann. 181, 265.
[2] Ann. 212, 203; 293, 193—325; 294, 1—55.
[3] Ber. XXVII, 2559.
[4] Ber. VIII, 1316.

das nur in geringer Menge gebildete Chlorphosphin von den Kohlenwasserstoffen nicht zu trennen war.

Nach einer zweiten Methode, die darin bestand, dass die organischen Quecksilberverbindungen mit Phosphortrichlorid im Einschmelzrohr auf 200—250° erhitzt wurden, erhielt man nicht nur Phosphine der aromatischen, sondern auch die der aliphatischen Reihe.

Die dritte und am meisten angewandte Darstellungsart beruht auf der Friedel-Crafts'schen Synthese, bei welcher der Kohlenwasserstoff mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhitzt wird. Diese Methode wurde zuerst von Michaelis und Paneck[1] angewandt. Sie versagte bisher nur bei wenigen Verbindungen; so gelang es z. B. nicht nach dieser Methode das Phosphin des Benzoesäureäthylesters und das des Benzonitrils zu erhalten.

Die p-Phosphinsäure des Benzoesäureäthylesters wurde zwar schon von Michaelis und Junker[2] dargestellt und beschrieben, doch wurde sie nicht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Ester, sondern durch Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol gewonnen, der die Parabenzophosphinsäure suspendiert enthielt.

Es hat sich nun neuerdings ergeben, dass bei Versagung der Friedel-Crafts'schen Reaktion doch mitunter noch der gewünschte Erfolg erzielt wird, wenn man in Schwefelkohlenstofflösung arbeitet[3]. Ich ver-

[1] Ann. 212, 209.

[2] Junker's Inaug.-Diss. Rostock 1896.

[3] Lassar-Cohn, Arbeitsmeth. f. org. chem. Labor. S. 599 und S. pr. Chemie 2. 33. S. 181.

suchte daher auf Rat des Herrn Professor Dr. A. Michaelis, ob nicht doch unter Anwendung dieses Lösungsmittels die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzoesäureäthylester und auf Benzonitril im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_6H_5COOC_2H_5 + PCl_3 = C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\PCl_2\end{matrix} + HCl$$

und

$$C_6H_5CN + PCl_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CN\\PCl_2\end{matrix} + HCl$$

möglich sei.

Bei dem Benzoesäureäthylester waren alle Versuche vollkommen erfolglos; ich erhielt nur aus dem Rückstand des mit Petroläther ausgeschüttelten Reaktionsgemisches ein nicht rein darzustellendes, leicht zersetzliches Doppelsalz des Esters mit Aluminiumchlorid von der Formel $C_6H_5COOC_2H_5.AlCl_3$.

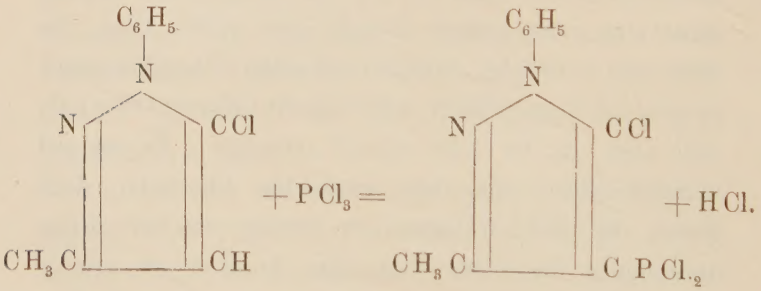
Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzonitril erhielt ich aus der petrolätherischen Lösung zwar eine ganz geringe Menge eines gelben Öles, das über 360° siedete, charakteristischen Phosphingeruch besass, am ausgeglühten Kupferdraht Chlorreaktion gab, sich aber an der Luft schnell zersetzte. Es bestand wahrscheinlich aus dem gesuchten Phosphin, doch waren die Mengen immer zu gering, um eine Reindarstellung desselben oder eine Analyse zu ermöglichen, so dass ich von der Weiteruntersuchung absehen musste.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1-Phenyl-3-Methyl-2-5-Pyrazolon erhielten A. Micha-

elis und Röhmer[1] das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol, das von A. Michaelis und Pasternack[2] näher untersucht wurde.

Dieselbe Verbindung erhielten die beiden genannten Chemiker durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin im Einschmelzrohre bei 150—160 ° neben dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols. Bei einer Temperaturerhöhung auf 180—200 ° wurde ein gut krystallisierender Körper neben dem Chlorpyrazol gefunden, der als die Phosphinsäure des Chlorpyrazols erkannt wurde und den Phosphor an das in 4 Stellung befindlichen Kohlenstoffatom gebunden enthält.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis suchte ich nun, mit Hülfe von Phosphortrichlorid, nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion den Chlorphosphinrest in obengenanntes Chlorpyrazol in 4 Stellung einzuführen.

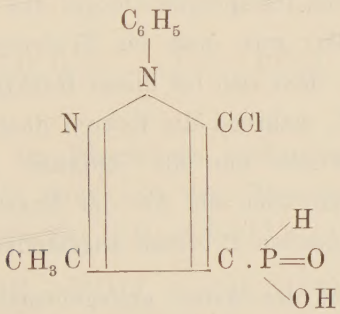


[1] Ber. XXXI, 2907.

[2] Pasternack's Inaug.-Diss. Rostock 1900 und Ber. XXXII, 2398.

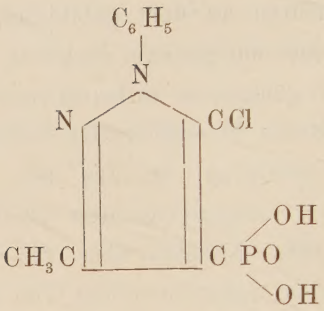
Die Ausbeuten an dem gebildeten Chlorphosphin waren zwar immer nur geringe, doch war der Versuch als ein vollkommen gelungener zu betrachten, da ein grosser Teil des gebildeten Chlorphosphins sofort in die phosphinige Säure überging, die aus dem Rückstand des mit Petroläther ausgeschüttelten Reaktionsgemisches gewonnen wurde. Näheres über die Darstellungsart werde ich in dem experimentellen Teil berichten.

Die phosphinige Säure erhielt ich weiter durch Kochen des Chlorphosphins mit Wasser. Sie stellt eine einbasische Säure dar, der die Formel:



zukommt.

Durch Anlagerung von zwei Chloratomen an das Chlorphosphin und Verseifen des hierbei entstandenen Tetrachlorides mit Wasser gelangte ich zu der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Phosphinsäure, die mit der von A. Michaelis und Pasternack angegebenen Säure vollkommen identisch ist, wodurch auch der Beweis für die Formel:

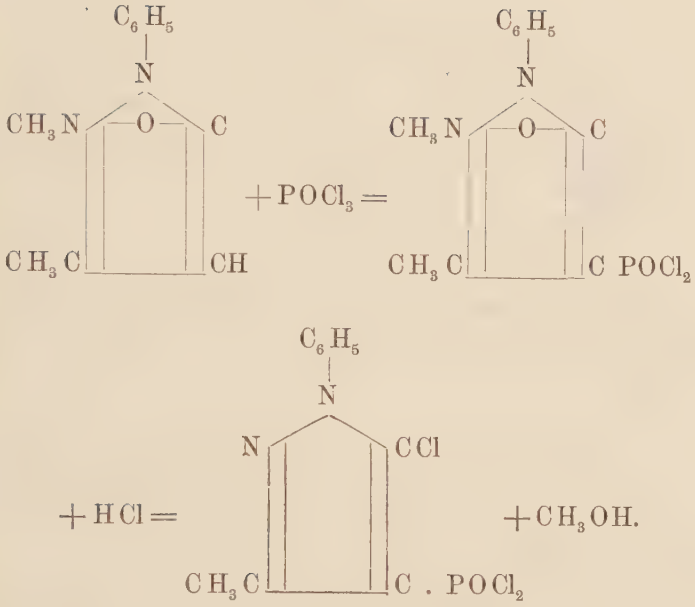


erbracht ist.

Intermediär entstand hierbei das Oxychlorphosphin.

Da nun die Bildung der Phosphinsäure bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin noch nicht aufgeklärt war, und ein Widerspruch darin zu liegen schien, dass sich bei dieser Reaktion Chlormethyl abspalten soll, während die Röhren doch keinen Druck zeigen, so wurde mir die Aufgabe zuteil, nähere Untersuchungen über die Art der Entstehung und die dabei stattfindenden Prozesse anzustellen.

Auf Grund der unten angegebenen Versuche und Erwägungen gelangte ich zu der Ansicht, dass bei der Einwirkung zuerst der Oxychlorphosphinrest im Antipyrin in 4 Stellung eintritt, hierauf die freigewordene Salzsäure in der Art auf die entstandene Verbindung einwirkt, dass sich die Methyl-Gruppe mit dem Sauerstoffatom des Antipyrins und dem Wasserstoff der Salzsäure zu Methylalkohol verbindet, während das Chloratom der Salzsäure an den Kohlenstoff der 5 Stellung herantritt.



Das stets im Überschuss vorhandene Phosphoroxychlorid bildet dann mit dem Methylalkohol einen Ester von der Formel $(CH_3O)POCl_2$:

$$CH_3OH + POCl_3 = (CH_3O)POCl_2 + HCl.$$

Die hierbei freigewordene Salzsäure wird teils an das nebenbei entstandene Chlorpyrazol zu salzsaurem Phenylmethylchlorpyrazol gebunden, teils in überschüssigem Phosphoroxychlorid gelöst.

Bei dem glatten Verlauf der oben angegebenen Reaktion und der grossen Ausbeute, die jedesmal an Phosphinsäure erzielt wurde, lag der Gedanke nahe, auch zu dem Chlorphosphin durch Einwirkung von

Phosphortrichlorid auf Antipyrin im Einschmelzrohr zu gelangen. Diese Versuche führten aber nicht zu dem gewünschten Resultat, ebenso wie die gleichzeitig mit Arsentrichlorid und Antipyrin angestellten, den Chlorarsinrest in das Antipyrin einzuführen.

Von der Phosphinsäure selbst stellte ich eine Reihe von Derivaten dar, indem ich dieselbe zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das Oxychlorphosphin überführte:

$$(R)PO(OH)_2 + 2PCl_5 = (R)PO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2HCl + 2POCl_3$$

und hierauf die beiden Chloratome desselben durch andere Radikale ersetzte.

Durch Einwirkung des Oxychlorphosphins auf die Phosphinsäure gelang es mir, das Säureanhydrid zu erhalten:

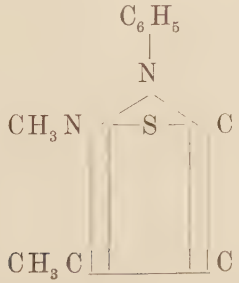
$$(R)PO(OH)_2 + (R)POCl_2 = 2(R)PO_2 + 2HCl.$$

Diese Verbindung würde nach der von A. Michaelis eingeführten Namendatur als 4-Phosphinophenylmethylpyrazol zu bezeichnen sein.

Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols erhielten A. Michaelis und Bindewald[1] eine dem Antipyrin ähnliche Verbindung, die aber statt des Sauerstoffs des Antipyrins in 2—5 Stellung ein Schwefelatom enthält und ein Thiopyrin darstellt.

[1] Ann. 320, 4; Ber. XXXIII, 2873.

Auf Rat des Herrn Professor Dr. A. Michaelis versuchte ich nun, von der Phosphinsäure ausgehend, zu einem Thiopyrin mit der $PO(OH)_2$ Gruppe in 4 Stellung zu gelangen. Zu diesem Zwecke liess ich Jodmethyl auf die Säure einwirken, um zuerst das Jodmethylat derselben darzustellen. Eine Reaktion tritt hier merkwürdigerweise nur bei Gegenwart von Methylalkohol ein; nach Beendigung derselben herrscht ein starker Druck in dem Rohre, der wahrscheinlich von gebildeten Methyläther herrührt. In grösster Menge entsteht hierbei das von A. Michaelis und Pasternack[1] erhaltene Jodmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols, indem sich Jodmethyl an das 2-Stickstoffatom anlagert und Metaphosphorsäure abgespalten wird, während sich nebenbei noch eine zweite Verbindung bildet, die das Jodmethylat der Phosphinsäure in unreiner Form enthält. Es gelang mir zwar nicht, dasselbe durch Umkrystallisieren zu isolieren, doch erhielt ich hieraus das gewünschte Thiopyrin



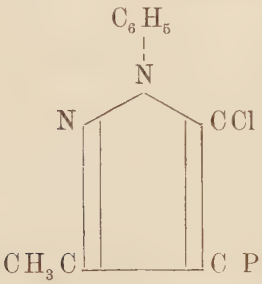
nachdem ich das Jodmethylat vorerst in das Chlormethylat übergeführt und dieses mit Kaliumsulfhydrat

[1] Pasternack's Inaug.-Diss. Rostock 1900.

nach den Angaben von A. Michaelis und Bindewald weiter behandelt hatte. Dasselbe stellt einen gut krystallisierenden Körper dar, der vollkommen die Eigenschaften eines Thiopyrins besitzt und als Phosphinsäure sauer reagiert.

Experimenteller Teil.

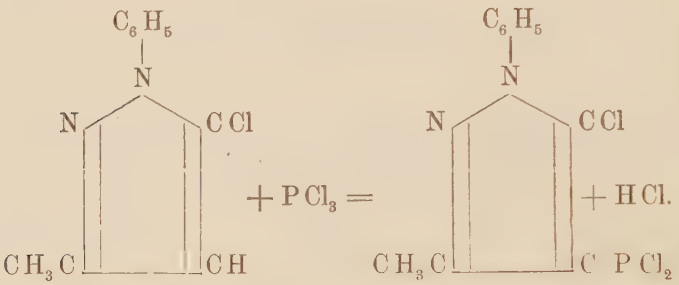
1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Chlorphosphin.



Phosphortrichlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ohne weiteres auf Phenylmethylchlorpyrazol ein. Lässt man ein Gemisch von Phosphortrichlorid mit Chlorpyrazol einen bis zwei Tage lang stehen, so scheiden sich kleine weisse Krystalle von salzsaurem Phenylmethylchlorpyrazol aus, die bei 87 ° schmelzen. Dieses Salz wurde schon von A. Michaelis und Pasternack durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Chlorpyrazols gewonnen.

Lässt man dagegen Phosphortrichlorid bei Gegenwart von reinem oxydfreien Aluminiumchlorid auf

das Chlorpyrazol einwirken und erwärmt, so tritt schnell eine ziemlich heftige Reaktion ein, indem sich 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Chlorphosphin unter Entweichen von Salzsäure bildet. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Zur Ausführung der Synthese kochte ich 60 g Phosphortrichlorid mit 20 g Chlorpyrazol bei Gegenwart von 15 g Aluminiumchlorid 6 Stunden lang am Rückflusskühler. Beim Erwärmen trat anfangs eine ziemlich starke Reaktion ein, die später gelinder wurde, so dass gleichmässiges Sieden eintrat. Nach dem Erkalten zeigte das Reaktionsgemisch zwei Schichten, von denen die untere eine dickflüssige, schwere Masse von gelblichbrauner Farbe darstellte, die grosse Neigung zum Festwerden hat, während die darüberstehende viel dünnflüssiger war und hauptsächlich das überschüssige Phosphortrichlorid enthielt. Zieht man nun das ganze Gemisch mit unter 100° siedendem Petroläther aus, so erstarrt meist die untere Schicht zu einer festen weissen Masse.

Die trübe petrolätherische Lösung liess ich nur lose verkorkt stehen, bis sie vollkommen klar geworden war, d. h. bis sich alles darin enthaltene Aluminiumchlorid

abgeschieden hatte, was meist nach ein bis zwei Tagen geschehen war. Von der filtrierten Lösung destillierte ich den Petroläther auf dem Wasserbade ab, wobei zugleich auch grössere Mengen Phosphortrichlorid und Salzsäure übergingen. Hierauf fraktionierte ich weiter bis 140—150 °. Zeigte dann eine Probe dieses Rückstandes noch beim Versetzen mit Petroläther eine starke Trübung oder schied sich eine gelbbraune, dicke Flüssigkeit aus, so musste ich nochmals mit Petroläther verdünnen und einen Tag lang stehen lassen, um sicher zu sein, dass kein Aluminiumchlorid mehr in der Lösung vorhanden war, da letzteres leicht eine Zersetzung des gebildeten Chlorphosphins herbeiführen könnte. Der bei 140 ° gebliebene Rückstand, der eine schwere, dunkelgelbe Flüssigkeit darstellte, wurde nun der Destillation im Vakuum unterworfen. Das Thermometer stieg sehr schnell, und von 190—202 ° bei einem Druck von 16 mm ging ein wasserhelles Destillat gleichmässig über, das ich für sich auffing. Bei etwas höherer Temperatur trat schon eine Zersetzung ein, indem sich das Destillat unter Auftreten gelber Dämpfe verfärbte uud der Rückstand im Kolben verkohlte. Das klare Destillat fraktionierte ich nochmals im luftverdünnten Raum und erhielt so das reine Chlorphosphin bei 195—204 ° und einem Drucke von 17 mm.

Die Ausbeuten waren aber immer nur sehr geringe, sodass ich bei Anwendung von 40 gr Chlorpyrazol nie mehr als $1^1/_2$ bis 2 gr Chlorphosphin erhielt. Es stellt eine schwere, dicke, wasserklare Flüssigkeit dar, die an der Luft stark unter Salzsäureausscheidung raucht

und den charakteristischen Phosphingeruch besitzt. In Äther ist es löslich und wird durch Wasser, unter Bildung der phosphinigen Säure und Salzsäure, zerlegt.

$$(R)PCl_2 + 2H_2O = (R)P\begin{matrix}OH\\O\\H\end{matrix} + 2HCl.$$

Infolge der leichten Zersetzlichkeit des Chlorphosphins und der Schwierigkeit, dasselbe auch im Vakuum vollkommen rein zu erhalten, konnten bei der Analyse nur annähernd richtige Resultate erzielt werden.

Stickstoffbestimmung.

0,1994 gr Substanz ergaben 15,5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 768 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,61 %	N = 9,29 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2220 g Substanz ergaben 0,3284 g CO_2 und 0,0494 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,92 %	C = 40,34 %
H = 2,72 %	H = 2,46 %.

Chlorbestimmung.

0,3622 gr Substanz ergaben 0,5194 g AgCl

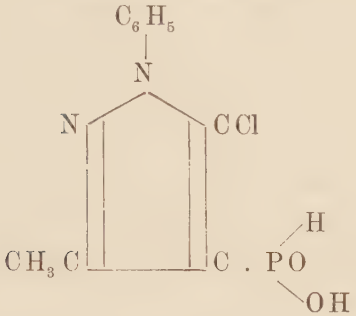
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 36,22 %	Cl = 35,45 %.

Phosphorbestimmung.

0,6072 g Substanz ergaben 0,2142 g $Mg_2P_2O_7$

Berechnet:	Gefunden:
P = 10,56 %	P = 9,82 %.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-phosphinige Säure.



Kocht man das Chlorpyrazol mit Wasser, so bildet sich die phosphinige Säure als ein dickes, gelbes, schwerflüssiges Öl, das nur sehr schwer in heissem Wasser löslich ist. Auch in reinem Zustand wird die Säure beim Reiben mit dem Glasstabe schwer fest, meist erstarrt sie erst nach wochenlangem Stehen zu einer rein weissen, krystallinischen Masse. Leichter erhält man sie beim Umkrystallisieren aus Benzol fest. Hierbei erstarrt sie schon nach ein bis zwei Tagen zu einem dicken Krystallkuchen von strahligem Gefüge, doch schliesst sie hierbei stets etwas Benzol ein. Aus Alkohol gelang es mir nicht, die Säure umzukrystallisieren, da sie sich immer als dickes Öl wieder ausschied. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, sehr schwer dagegen in heissem Wasser, unlöslich in kaltem. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden gut krystallisierende Salze, ebenso mit Anilin und Phenylhydrazin, reduziert aber Silbersalze zu metallischem Silber, Quecksilberchlorid zu Calomel.

Der Schmelzpunkt der aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Salzsäure ausgeschiedenen Säure, die erst nach etwa vierwöchentlichem Stehen erstarrt war, lag bei 105 — 106 °. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 98 °.

In grosser Menge erhielt ich die phosphinige Säure aus dem Rückstande, der bei der Darstellung des Chlorphosphins nach dem Ausschütteln mit Petroläther übrig bleibt. Derselbe besteht wahrscheinlich aus einer Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und Chlorphosphin neben überschüssigem Aluminiumchlorid. Bei dem Versetzen desselben mit Wasser trat eine starke Reaktion ein, wobei Salzsäuredämpfe in reichlichem Masse entwichen und sich ein dickes, gelbliches Harz abschied, das bald, hauptsächlich beim Reiben mit dem Glasstabe, zu einer festen, weissen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde mit wässrigem Ammoniak ausgekocht und der Auszug von der ungelösten Tonerde abfiltriert. Das Filtrat versetzte ich sodann mit Salzsäure, wobei sich die phosphinige Säure in weissen Flocken ausschied, die sich auf dem Boden des Gefässes als gelbes Öl ansammelten. Nach tüchtigem Auswaschen mit Wasser löste ich das Öl wiederum in Ammoniak, filtrierte von dem letzten Reste Aluminium ab und erhielt die Säure durch abermaliges Ausfällen mit Salzsäure und nochmaliges Auswaschen mit Wasser in ziemlich reinem Zustand als dickes, gelbes Öl, das nach einigen Wochen erstarrt war.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

I. 0,2334 g Substanz lieferten 21,0 ccm Stickstoff bei 778 mm und 16 °;

II. 0,1616 g Substanz lieferten 15,6 ccm Stickstoff bei 750 mm und 17 °;

III. 0,1552 g Substanz lieferten 14,5 ccm Stickstoff bei 778 mm und 17 °.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
N = 10,91 %	N = 10,62 %;	11,05 %;	10,98 %.

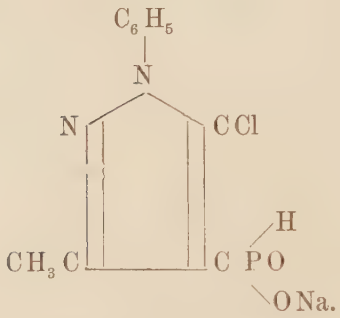
Phosphorbestimmung.

0,1904 g Substanz ergaben 0,0836 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,08 %	P = 12,22 %.

Salze der phosphinigen Säure.

Natriumsalz.



Dieses Salz wurde so dargestellt, dass entweder molekulare Mengen der Säure mit Natriumhydroxyd in wässriger Lösung zusammengebracht oder die Säure mit einem Überschuss von wässriger Natriumkarbonatlösung gekocht wurde. In beiden Fällen wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

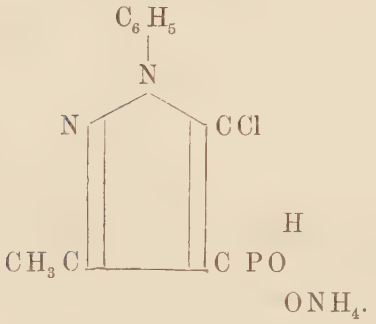
Das Salz bildet kleine weisse, glänzende Krystallblättchen, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Bei ganz langsamem Auskrystallisieren aus alkoholischer Lösung erhielt ich es in fast farblosen, langen Krystallnadeln.

Zur Analyse wurden 0.2400 g Substanz in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die phosphinige Säure in weissen Flocken ausschied. Hierauf wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen, auf ein tariertes Filter gespült und nach

dem Trocknen gewogen. So erhielt ich 0,0585 g Na_2SO_4, entsprechend 0,0189 g Na.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 8,25 %	Na = 7,87 %.

Ammoniumsalz.



Das Ammoniumsalz stellte ich dar, indem ich die Säure in Ammoniak auflöste, die Lösung, zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, auf dem Wasserbade eindampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog und das Salz durch Eindampfen der alkoholischen Lösung auskrystallisieren liess.

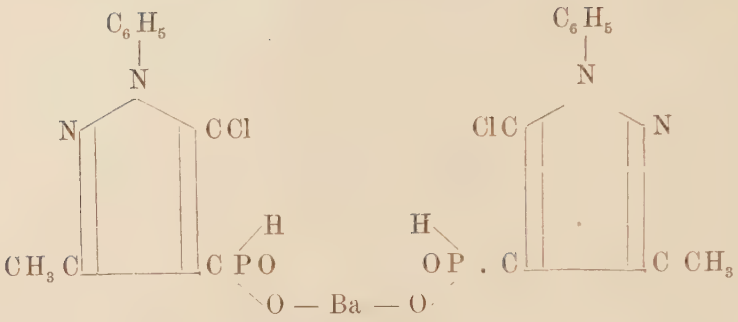
Es stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches in Alkohol wie in Wasser sehr leicht löslich ist.

Stickstoffbestimmung.

0,1176 g Substanz ergaben 16,0 ccm Stickstoff bei 762 mm und 25 °.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,37 %	N = 15,13 %.

Baryumsalz.



Das Salz wurde durch Auflösen der phosphinigen Säure in Barytwasser erhalten. Der Überschuss an Baryumhydroxyd wurde durch Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung entfernt. Nachdem von dem hierdurch entstandenen Niederschlag von kohlensaurem Baryum abfiltriert war, wurde das Filtrat eingedampft und das Salz durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

Es besteht aus kleinen weissen Krystallen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Aus Wasser krystallisiert es wie das Baryumhydroxyd mit acht Molekülen Krystallwasser.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,2218 g Substanz verloren 0,0394 g Krystallwasser.

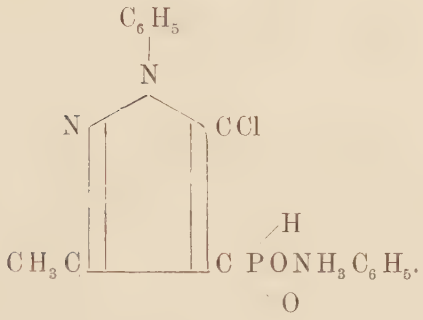
Berechnet:	Gefunden:
für 8 Moleküle	
$H_2O = 18{,}18\ \%$	$H_2O = 17{,}76\ \%$.

Baryumbestimmung.

0,1824 g getrockneter Substanz ergaben 0,0636 $BaSO_4$, entsprechend 0,0378 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 21,14 %	Ba = 20,72 %.

Anilinsalz.



Das Anilinsalz wurde in der Art erhalten, dass langsam frisch destilliertes Anilin der, in wenig Wasser suspendierten, phosphinigen Säure auf dem Wasserbade zugesetzt wurde, bis die Säure gerade gelöst war. Beim Stehen im Exsikkator krystallisierte das Salz aus und stellte sodann eine gelblich-weisse Krystallmasse dar.

Es ist sowohl in Alkohol, wie in Wasser leicht löslich.

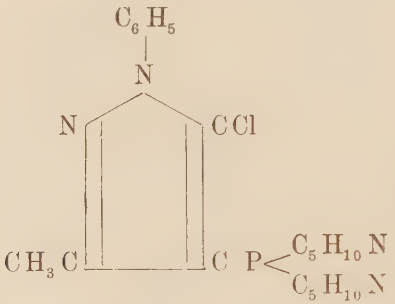
Zu einer Stickstoffbestimmung wurden 0,2682 g Substanz angewandt, die bei 771 mm und 14° 26,0 ccm Stickstoff lieferten.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,01 %	N = 11,55 %

Bei dem Versuche zur Darstellung eines

Piperidids des Chlorphosphins

von der Zusammensetzung:



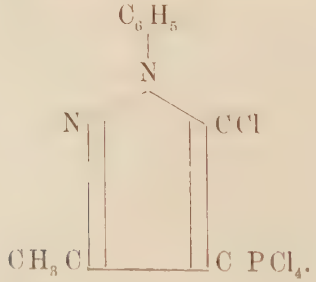
verfuhr ich analog der von A. Michaelis und Schlüter[1] angegebenen Weise und erhielt so ein gelbes, schwerflüssiges Öl, aus dem es mir jedoch nicht gelang, das Piperidid in reinem Zustand zu isolieren.

Bei dem Versuche, ein Jodmethylat

$$C_{10}N_2H_8ClP(C_5H_{10}N)_2CH_3J$$

hiervon darzustellen, erhielt ich zwar beim Reiben des Reaktionsgemisches mit wasserfreiem Äther schöne, weisse, seidenglänzende fadenförmige Krystalle, die sich jedoch schnell weiter veränderten.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Tetrachlorphosphin.

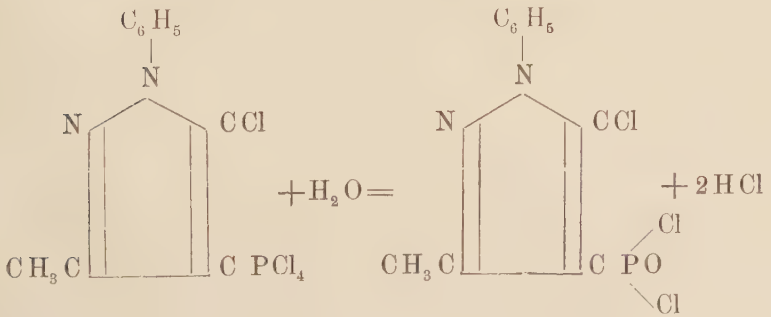


[1] Ber. XXX, 1038.

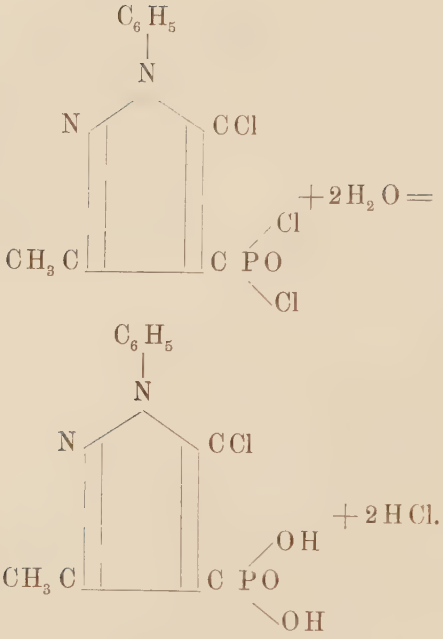
Lässt man Chlorgas auf das Dichlorphosphin einwirken, so werden von dem Phosphor noch zwei Atome Chlor angelagert, indem er aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergeht. Zur Ausführung dieser Reaktion wurde in das in Eiswasser gut gekühlte Chlorphosphin so lange ein Strom getrocknetes Chlor eingeleitet, bis die ganze Menge zu einer gelben Krystallmasse erstarrt war. Das Gemenge wurde während des Einleitens öfters mit einem Glasstabe durchgeknetet, um auch das von dem gebildeten Tetrachlorphosphin eingeschlossene Chlorphosphin der Reaktion zugänglich zu machen.

Das Tetrachlorphosphin bildet lange, gelbe Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt jedoch der leichten Zersetzbarkeit wegen, nicht bestimmt werden konnte. Aus demselben Grunde wurde auch von der Analyse des Körpers abgesehen. Schon durch die Luftfeuchtigkeit zerfliesst es und geht hierbei in das Oxychlorphosphin, unter Ausscheidung von Salzsäure, über, das durch weitere Wasseraufnahme die Phosphinsäure bildet.

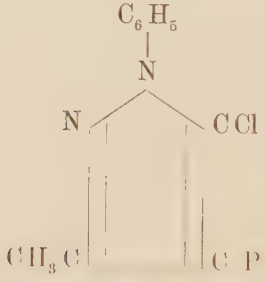
Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



und



1-Phenyl-3-Methyl-5-Chorpyrazol-4-Phosphinsäure.



Zur Darstellung der Phosphinsäure wurde das Tetrachlorphosphin längere Zeit mit ziemlich viel Wasser gekocht, wobei sich eine dicke, harzige Masse ausschied. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade um

die Salzsäure zu vertreiben zur Trockne verdampft, der Rückstand mit viel Wasser wieder ausgekocht und der Auszug filtriert. Die Säure konnte sodann aus dem Filtrat durch Eindampfen und Umkrystallisieren in schönen, weissen Krystallen, die bei 191° schmolzen, erhalten werden.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

0,1225 gr Substanz lieferten 11,0 ccm Stickstoff bei 21° und 760 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,32 %	N = 10,22 %.

Chlorbestimmung:

0,1358 g Substanz lieferten 0,0736 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,02 %	Cl = 13,40 %.

Dieselbe Säure war schon im Jahre 1899 von A. Michaelis und Pasternack[1] bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin im Einschmelzrohr unter Erhitzen auf 200° neben Antipyrinchlorid und 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol erhalten worden. Der Schmelzpunkt der so dargestellten Säure liegt ebenfalls bei 191°. Die Ausbeute ist nach dieser Methode eine sehr erhebliche; ich konnte bei Anwendung von 100 g Antipyrin und 200 gr Phosphoroxychlorid nach zwölfstündigen Erhitzen im Einschmelzrohr auf 190° 70 g Säure erhalten.

Da bei dieser Bildung der Phosphinsäure anzunehmen war, dass die in 2 Stellung befindliche Methyl-

[1] K. Pasternack's Inaug.-Diss. Rostock 1900. Ber. XXXII, 2398.

Gruppe in Verbindung mit Chlor als Chlormethyl abgespalten wurde, so müsste nach beendigter Reaktion ein starker Druck im Rohr herrschen, während nur ein ganz geringer vorhanden ist, ein Umstand, der zu nachfolgenden Untersuchungen Veranlassung gab.

Vorerst suchte ich die Säure, wie Pasternack[1] angibt, aus Chlorpyrazol darzustellen. Da dieses jedoch aus dem Pyrazolon und Phosphoroxychlorid erhalten wurde, so vereinigte ich beide Prozesse, indem ich auf 15 g 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon 60 g Phosphoroxychlorid, also einen grossen Überschuss, bei 200° zwölf Stunden lang im Einschmelzrohr einwirken liess. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, wobei sich bald das entstandene Chlorpyrazol abschied. Beim Ausäthern des Gemisches krystallisierte dann, wie auch nach dem Einengen auf dem Wasserbade, die Phosphinsäure aus, jedoch war die Ausbeute dem gebildeten Chlorpyrazol gegenüber immer nur eine sehr geringe. Auch Versuche, die Säure direkt aus Chlorpyrazol und Phosphoroxychlorid in grösserer Ausbeute zu erhalten, schlugen stets fehl, denn es waren immer nur geringe Mengen, die entstanden. Bei dem Erhöhen der Temperatur auf 220—250° trat stets, mochte ich Pyrazolon oder Chlorpyrazol angewandt haben, Verkohlung der Substanz ein.

Zu dem Versuche, die Säuren aus Antipyrinchlorid darzustellen, liess ich auf 10 g des letzteren 75 g Phosphoroxychlorid ebenfalls zwölf Stunden lang bei 200° im Einschmelzrohr einwirken. Das Resultat

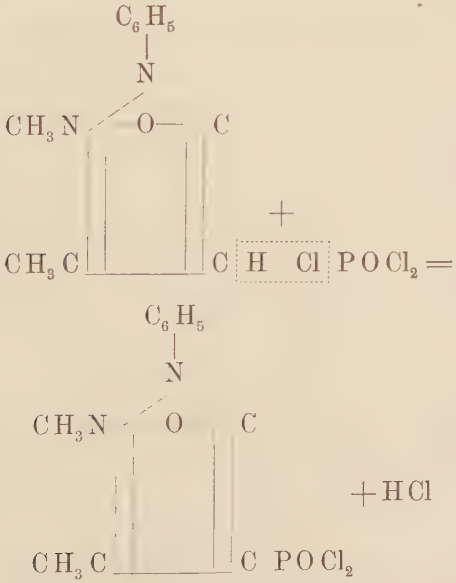
[1] R. Pasternack's Inaug.-Diss. Rostock 1900.

dieses Versuches war, dass ich neben etwas Chlorpyrazol nur unverändertes Antipyrinchlorid zurückerhielt.

Darnach musste also die Phosphinsäure durch direkte Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin entstehen.

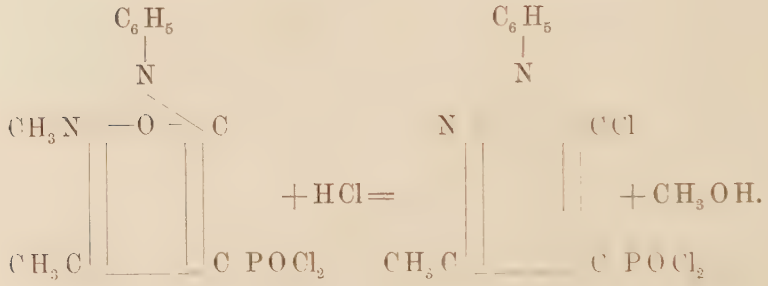
Weitere Untersuchungen ergaben, dass bei relativ niederer Temperatur, z. B. beim Erhitzen im Ölbad hauptsächlich Antipyrinchlorid, beim raschen Erhitzen auf hohe Temperatur im Einschmelzrohr auf 180—200 ° vorwiegend die Phosphinsäure sich bildet.

Es ist daher anzunehmen, dass der Oxychlorphosphinrest ($PO Cl_2$) direkt in 4 Stellung eintritt, indem ein entsprechendes Derivat des Antipyrins entsteht.



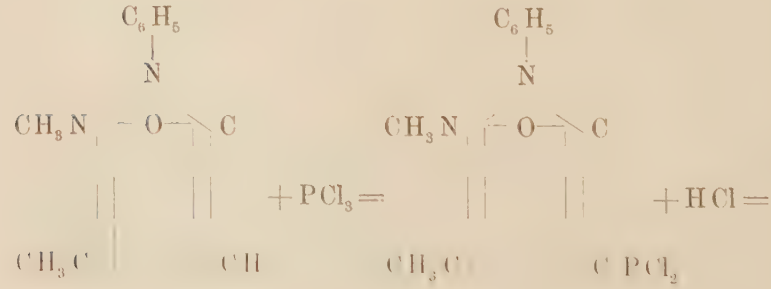
Die hierbei entstandene Salzsäure wirkt sodann weiter auf das gebildete Oxychlorphosphin in der Art,

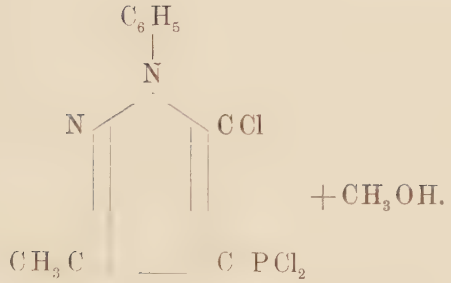
dass das Chloratom an den Kohlenstoff der 5 Stellung herantritt, während die Methylgruppe mit Sauerstoff und dem Wasserstoff der Salzsäure Methylalkohol bildet.



Der gebildete Methylalkohol wird sodann mit noch vorhandenem Phosphoroxychlorid einen entsprechenden Ester bilden und die dann entstandene Salzsäure in den Einwirkungsprodukten gelöst bleiben.

Analog der Bildung der Phosphinsäure aus Antipyrin und Phosphoroxychlorid versuchte ich, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Antipyrin zu dem Chlorphosphin bezw. der phosphiniger Säure zu gelangen.



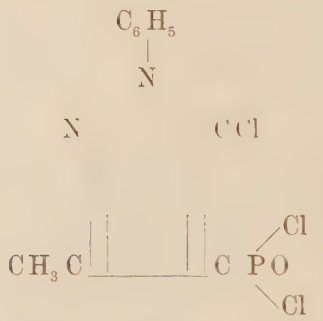


Hierzu liess ich 60 g Phosphortrichlorid auf 20 g Antipyrin bei 200° zwölf Stunden lang im Einschmelzrohr einwirken. Der erkaltete Rohrinhalt wurde in Wasser gegossen, die wässrige Lösung mit Soda neutralisiert, das Ganze eingedampft und die ausgeschiedene Krystallmasse mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung, die das Natriumsalz der Säure enthalten konnte, wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand, der grossenteils aus einem gelben Harze bestand, in Wasser gelöst und die filtrierte, wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine weisse, flockige Trübung ausschied, die wie ein Niederschlag der phosphinigen Säure aussah. Die Flocken sammelten sich als ein gelbliches Öl an dem Boden des Gefässes an. Aus ihm versuchte ich, die Säure durch Auflösen in Benzol zu erhalten, doch ich bekam bei allen Versuchen wieder fast farblose Harze, die zwar auch Silbernitratlösung reduzierten, jedoch nicht, wie die phosphinige Säure, nach langem Stehen fest wurden.

Es gelang mir also nicht, auf diese Weise zu der phosphinigen Säure zu gelangen. Ebenso waren die Versuche, den Chlorarsinrest ($AsCl_2$) durch Erhitzen von

Antipyrin mit Arsentrichlorid auf 200—220° in das Antipyrin einzuführen, vergeblich.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Oxychlorphosphin.



Wie schon beschrieben, bildet sich das Oxychlorphosphin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin, wie auf Chlorpyrazol und Phenylmethylpyrazolon. Ausserdem entsteht es wieder rückwärts aus der Phosphinsäure, wenn deren beide Hydroxyl-Gruppen mit Hülfe von Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt werden, wobei letzteres in Phosphoroxychlorid übergeht und Salzsäure gasförmig entweicht. Die hierbei stattfindende Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$(R)PO(OH)_2 + 2PCl_5 = (R)POCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Ähnliche Oxychlorphosphine wurden auch aus den entsprechenden Tetrachlorphosphinen mittels schwefliger Säure erhalten:

$$(R)PCl_4 + SO_2 = (R)POCl_2 + SOCl_2,$$

doch schlug ich den angegebenen Weg zu seiner Reindarstellung ein, da die Phosphinsäure leichter in

grösseren Mengen zu erhalten ist, als das Phenylmethylchlorpyrazoltetrachlorphosphin, aus dem es, wie angegeben, schon durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft gebildet wird.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g Säure mit 10 g Phosphorpentachlorid, also etwas mehr als die berechnete Menge, in einem trocknen Fraktionskölbchen zusammengebracht und gemischt. Hierbei trat schon gelinde Erwärmung von selbst ein, und es entwickelte sich Salzsäuregas. Nach eingetretener Reaktion wurde mit der Flamme vorsichtig erhitzt, bis die ganze Masse in eine schwere, gelbe Flüssigkeit übergegangen war. Diese wurde nun der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, wobei das Oxychlorphosphin zwischen 269—276 ° und einem Druck von 85 mm überging. Bei höherer Temperatur zersetzte sich der Kolbeninhalt und es blieb stets eine grosse Menge verkohlter Substanz zurück. Das Oxychlorphosphin wurde noch einmal im luftverdünnten Raume fraktioniert und destillierte bei 247 ° und einem Druck von 32 mm gleichmässig über.

Es stellte eine klare, farblose, schwere Flüssigkeit dar, die sich leicht in Äther löst, mit Wasser jedoch, hauptsächlich beim Erwärmen, wieder in die Säure übergeht. Bei den meisten Versuchen zu ihrer Darstellung erstarrte die Verbindung schon nach wenigen Tagen zu einer weissen Krystallmasse. Doch ist dieselbe leicht überschmolzen, sodass z. B. ein kleiner Teil der vollkommen reinen Substanz, unter gutem Verschluss, noch nach dreiviertel Jahren wasserhell und

durchsichtig blieb und sich nur auf der Oberfläche eine dünne Krystallschicht gebildet hatte.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,3582 gr Substanz angewandt; dieselben ergaben bei 758 mm und 24° 29,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,05 %	N = 9,05 %.

Chlorbestimmung.

0,6381 gr Substanz ergaben 0,8832 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,37 %	Cl = 34,47 %.

Chlorbestimmung

des erstarrten Oxychlorphosphins; 0,1410 g Substanz lieferten 0,1978 g AgCl.

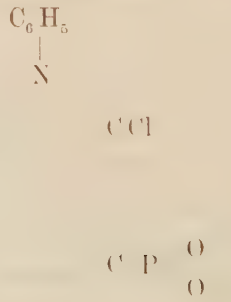
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,37 %	Cl = 34,70 %

Phosphorbestimmung.

0,2618 g Substanz lieferten 0,0904 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 10,02 %	P = 9,63 %.

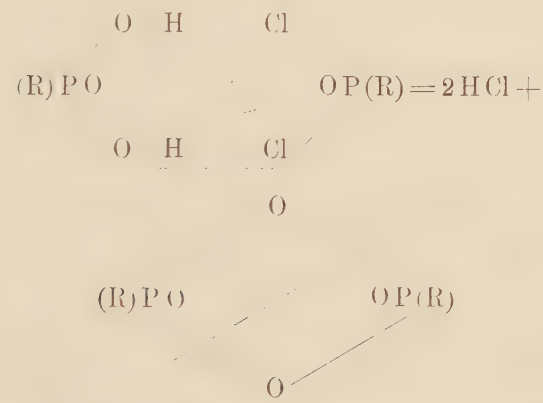
4-Phosphino-1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol.



Es wurde versucht, das Anhydrid der Phosphinsäure durch Einwirkung von Oxychlorphosphin auf die Säure darzustellen, entsprechend der Gleichung:

$$(R)PO(OH)_2 + (R)PO(Cl)_2 = 2(R)PO_2 + 2HCl.$$

Man kann hierbei allenfalls annehmen, dass sich zuerst eine Verbindung von der doppelten Formel bildet, aus der das Anhydrid durch Spaltung des Moleküls entsteht.



Zu diesem Zwecke wurden 3 g Oxychlorphosphin mit 2,7 g Säure in wasserfreiem Benzol am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand und alle Säure gelöst war. Das Benzol wurde sodann abdestilliert und die zurückbleibende dicke, gelblichbraune Masse mit wasserfreiem Petroläther am Rückflusskühler im Erlenmeyerkolben gekocht. Hierbei trat starkes Aufschäumen und Bildung weisser Blasen ein, die beim Reiben mit dem Glasstabe in kleine Krystalle zerfielen. Diese wurden abfiltriert, mit wasserfreiem Petroläther schnell ausgewaschen

und im evakuierten Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid und festem Paraffin, letzteres, um den Petroläther zu absorbieren getrocknet. Um das Anhydrid ganz rein zu erhalten, wurde es nochmals in wasserfreiem Benzol gelöst und die Lösung solange mit Petroläther versetzt, bis eine bleibende weisse Trübung entstanden war. Aus dieser Lösung schied sich über Nacht eine dicke farblose Masse aus, die, auf dem Tonteller abgepresst, ein weisses Pulver gab, das bei 74—75 ° schmolz. Nachdem ich dieses nochmals in Benzol gelöst und die Lösung sogleich mit grösseren Mengen Petroläther versetzt hatte, schied sich das Anhydrid in kleinen weissen Krystallen aus, die, abgepresst und getrocknet, bei 78 ° schmolzen und sich bei 90 ° zersetzen.

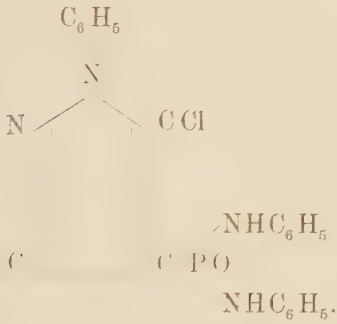
Die Verbindung zerfliesst sehr rasch an der Luft, löst sich leicht in Alkohol und Benzol, ist dagegen unlöslich in Äther und Petroläther. Mit ziemlich viel Wasser längere Zeit gekocht, geht sie wieder in die Phosphinsäure über.

Stickstoffbestimmung.

0,2574 g Substanz gaben 24,8 ccm Stickstoff bei 766 mm und 23 °.

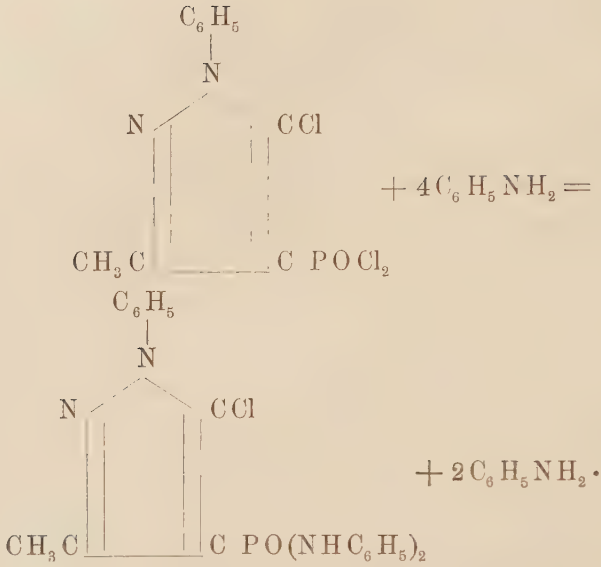
Berechnet:	Gefunden:
N = 11,00 %	N = 10,94 %.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Phosphinsäureanilid.



Zu seiner Darstellung wurden 8 g über ausgeglühten Kaliumkarbonat getrocknetem und frisch destilliertem Anilin tropfenweise 6 g Oxychlorphosphin in einem trocknen Kölbchen zugesetzt. Hierbei bildete sich unter ziemlich starker Erwärmung eine weisse Masse, die, mit verdünnter Salzsäure versetzt, mit Wasser ausgekocht wurde. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis alles gebildete salzsaure Anilin entfernt war. Es blieb dabei ein leichtes, weisses Pulver zurück, das aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich war, umkrystallisiert wurde. Es wurden so kleine weisse Krystalle erhalten, die, auf dem Tonteller abgepresst und getrocknet, bei 217—218 ° schmolzen.

Die Reaktion verläuft bei dem beschriebenen Prozesse nach folgender Gleichung:

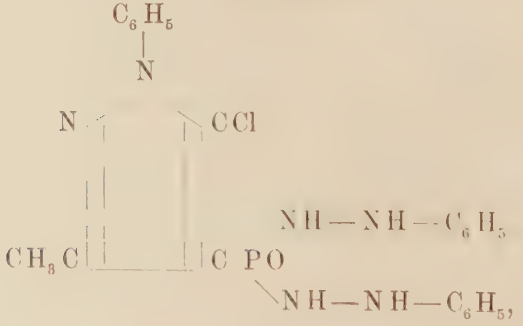


Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1387 g Dianilid verwandt, welche 21,2 ccm Stickstoff bei 760 mm und 21 ° lieferten.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,17 %	N = 17,24 %.

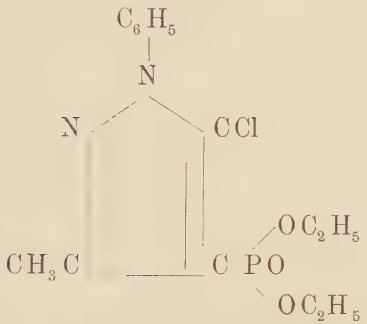
Das dieser Verbindung entsprechende

Phenylhydrazid



welches ich auf analoge Weise, wie das Anilid darzustellen suchte, konnte nicht rein erhalten werden. Es bildeten sich meist gelbe, harzige Massen, die sich schnell veränderten.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Phosphinsäureäthylester.



Zur Darstellung des Esters der Phosphinsäure wurden 1,5 g Natrium in wasserfreiem Alkohol langsam aufgelöst und hierzu eine Lösung von 10 g Oxychlorphosphin in wasserfreiem Äther gegeben, wobei unter Erwärmung des Gemisches eine milchweisse Trübung entstand, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwand. Nach dem Erkalten wurde diese Lösung des öfteren mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit über entwässertem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach zwölfstündigem Stehen wurde abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es blieb eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit zurück, die den Ester darstellte. Derselbe war durch fraktionierte Destillation, auch im luftverdünnten Raume, nicht rein zu erhalten, da er sich bei diesen Versuchen stets zersetzte. Hierauf versuchte

ich, denselben durch Destillation mit Wasserdampf in reinem Zustande zu isolieren. Das wässrige Destillat ätherte ich aus, trocknete die ätherische Lösung über Kaliumkarbonat und erhielt den Ester, nachdem der Äther im Vakuumexsikkator verdunstet war, auf diese Art in reiner Form, doch waren die Ausbeuten immer nur äusserst geringe. Er stellte eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit von schwachem, angenehm aromatischen Geruche dar.

Zur Kohlenwasserstoffbestimmung wurden 0,2573 g der durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Substanz angewandt; dieselben ergaben 0,4804 g CO_2 und 0,1370 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,14 %	C = 50,92 %
H = 5,47 %	H = 5,91 %.

Stickstoffbestimmung:

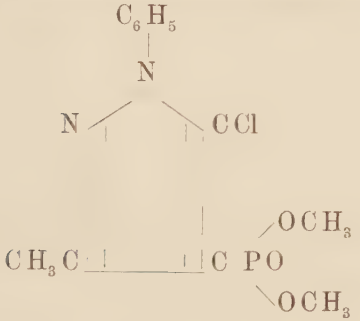
0,2690 g Substanz lieferten 21,5 ccm Stickstoff bei 21° und 761,5 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,52 %	N = 8,96 %.

Auf eine zweite Art erhielt ich den Ester, indem ich das Silbersalz der Säure mit viel überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler zwei Stunden lang erhitzte, wobei sich sehr bald schon gelbes Jodsilber absetzte. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung von dem Jodsilber abfiltriert, zwölf Stunden lang zum Trocknen über Kaliumkarbonat stehen lassen und hierauf der Äther, sowie das überschüssige Jodäthyl vorsichtig abdestilliert. Bei diesem

Versuche erhielt ich den Ester wieder als hellgelbe, ölartige Flüssigkeit.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Phosphinsäuremethylester.



Den Methylester stellte ich auf die bei dem Äthylester zuletzt beschriebene Art dar, indem ich das Silbersalz der Phosphinsäure mit einem grossen Überschuss Jodmethyl am Rückflusskühler erhitzte, worauf das Gemisch ausgeäthert und der Äther des über Kaliumkarbonat getrockneten ätherischen Auszuges abdestilliert wurde, wobei auch das überschüssige Jodmethyl mit überging. Die letzten Reste Äther und Jodmethyl entfernte ich durch Absaugen im Schwefelsäureexsikkator. Als Rückstand blieb der Ester, der ein gelbes Öl von schwachem, angenehm aromatischen Geruche darstellt.

Stickstoffbestimmung:

Von 0,2570 g Ester wurden 20,4 ccm Stickstoff bei 770 mm und 17 ° erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,33 %	N = 9,33 %.

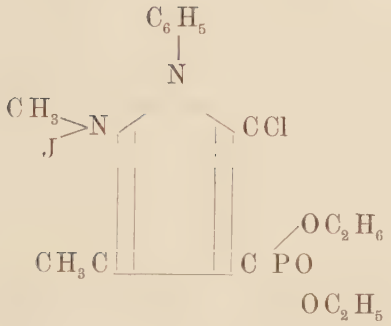
Verhalten von Jodmethyl zu dem 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Phosphinsäure-äthylester und gegen die freie Phoshinsäure.

Bei einem Versuche zur Darstellung des Jodmethylates des Äthylesters wurde 1 Molekül Ester mit 1 Molekül Jodmethyl im Einschmelzrohre zwölf Stunden lang auf 110 ° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemenge mit Alkohol aus dem Rohre gespült, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Äther zerrieben, wobei sich ein gelblich weisses Pulver absetzte, das, aus Wasser umkrystallisiert, eine weisse Krystallmasse gab.

Bei einem zweiten Versuche wurden 3 g Ester und 2 g Jodmethyl bei Gegenwart von 1 ccm Methylalkohol zwölf Stunden lang im Einschmelzrohre auf 118—120 ° erhitzt. Hierbei bildet sich der Hauptmenge nach eine weisse Krystallmasse neben einem gelbbraunen Harze. Der Inhalt wurde wiederum mit Alkohol aus dem Rohre gebracht, mit Äther nach dem Verdunsten des Alkohols ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisiert.

Die entstandene Verbindung stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das in absolutem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in wasserhaltigem, leicht löslich dagegen in Äther ist. Es schmilzt bei 199 °, wobei es sich jedoch zersetzt.

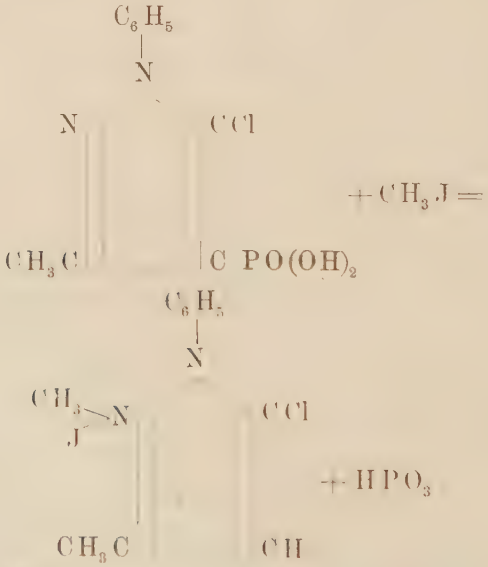
Da die Analysen nicht auf die angenommene Formel



stimmten, so ist anzunehmen, dass es sich hier nicht nur um eine einfache Anlagerung von Jodmethyl an den Ester handelt, sondern dass noch andere Prozesse nebenbei verlaufen und die erhaltene Verbindung keine einheitliche Zusammensetzung hat, sondern aus einem Gemische verschiedener Körper besteht, von denen das Jodmethylat durch Umkrystallisation nicht getrennt werden konnte.

Ich untersuchte nun, wie sich die freie Phosphinsäure zu Jodmethyl verhielt. Zu diesem Zwecke liess ich auf 10 g Säure 10 gr Jodmethyl, also einen ziemlich grossen Überschuss, bei Gegenwart von 2—3 ccm Methylalkohol im Einschmelzrohr bei 110° fünf Stunden lang einwirken. Nach dem Erkalten herrschte ein starker Druck in dem Rohre, und es entströmte ihm ein brennbares Gas, das wahrscheinlich Methyläther war. Der Rohrinhalt bestand aus einer rotbraunen Krystallmasse, die mit weissen Krystallen durchsetzt war. Bei den verschiedenen Versuchen, das Jodmethylat durch Umkrystallisieren rein zu erhalten, fand ich, dass bei der Reaktion verschiedene Produkte ent-

standen waren, und zwar in der Hauptsache zwei Verbindungen, von welchen die eine in absolutem Alkohol sehr leicht, die andere hingegen darin fast unlöslich ist. Zu ihrer Trennung kochte ich die Reaktionsmasse mit nicht allzuviel wasserfreiem Alkohol aus. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und später aus Wasser erhielt ich die Verbindung in langen, weissen Nadeln, die bei 240 ° schmolzen. Nähere Untersuchungen ergaben, dass dieselbe vollkommen phosphorfrei war und aus dem von A. Michaelis und Pasternack[1] dargestellten Jodmethylate des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols bestand, das sich nach folgender Formel:



gebildet hatte.

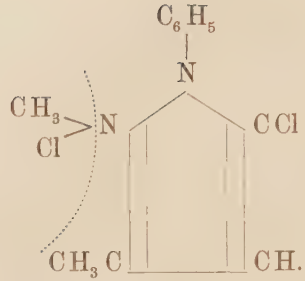
[1] Pasternack's Inaug.-Diss. Rostock 1900.

Stickstoffbestimmung.

0,1576 g Substanz gaben 10,8 ccm Stickstoff bei 777,5 mm und 17 °.

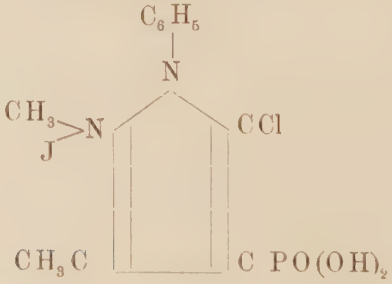
Berechnet:	Gefunden:
N = 8,38 %	N = 8,04 %.

Zum weiteren Beweise, dass die vorliegende Substanz das Jodmethylat des Chlorpyrazols darstellt, führte ich dasselbe durch Kochen mit Chlorsilber in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler in das Chlormethylat über. Einen Teil der filtrierten, alkoholischen Lösung dampfte ich auf dem Wasserbade ein, wobei sich ein schweres, gelbes Öl ausschied, das nach einigen Tagen zu einer weissen Krystallmasse erstarrt war, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 117 ° schmolz. Pasternack gibt denselben Schmelzpunkt für das krystallwasserhaltige Chlormethylat des Chlorpyrazols an. Dasselbe unterwarf ich der trocknen Destillation, wobei es sich zersetzte, und zwischen 260—270 ° ein gelbes Öl überging, das ich in Äther aufnahm. Die ätherische Lösung fraktionierte ich, nachdem ich sie über Kaliumkarbonat getrocknet hatte, und destillierte die Hauptmenge, sobald kein Äther mehr vorhanden war, wobei sie bei 260 °—262 ° überging. Das Destillat bestand aus reinem Chlorpyrazol, das sich durch Abspaltung von Chlormethyl gebildet hatte.



Den anderen Teil der alkoholischen Lösung des Chlormethylates verarbeitete ich teils mit Kaliumsulfhydrat nach der von A. Michaelis und Bindewald [1] angegebenen Weise auf Thiopyrin, das ich nach dem Umkrystallisieren aus Toluol in schönen, weissen Krystallen erhielt, die bei 166 ° schmolzen, teils mittels Kaliumhydroxyd auf Antipyrin, wobei ich ein rotbraunes Harz bekam, welches ich zwar nicht zum Krystallisieren bringen konnte, das jedoch sowohl mit Eisenchlorid, als auch mit salpetriger Säure deutliche Antipyrinreaktion gab.

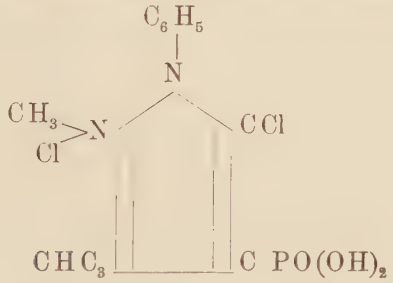
Den in Alkohol schwer löslichen Teil der Einwirkungsprodukte von Jodmethyl auf die Phosphinsäure krystallisierte ich aus Wasser um und erhielt das Jodmethylat der Phosphinsäure



[1] Ann. 320, 4.

in fast farblosen Krystallen, die bei 212° schmolzen. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer und in Äther nicht löslich. Es reagiert sauer. Auf die Formel genau stimmende Analysen konnte ich nicht erhalten, da es wahrscheinlich, ähnlich wie das Jodmethylat des Phosphinsäureäthylesters, noch durch andere Verbindungen verunreinigt ist, von denen ich es durch Umkrystallisation nicht völlig trennen konnte.

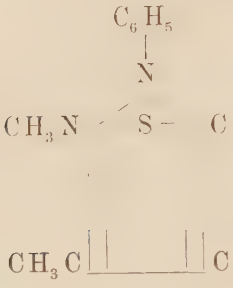
Durch zweistündiges Kochen am Rückflusskühler mit überschüssigem Chlorsilber in Alkohol suspendiert, führte ich das Jodmethylat in das Chlormethylat



über.

Aus der filtrierten, alkoholischen Lösung schied sich dasselbe beim Eindampfen auf dem Wasserbade als schwerflüssiges, gelbes Öl ab. Dasselbe erstarrte nach einigen Tagen zu feinen, weissen Krystallen; jedoch erst nach wochenlangem Stehen war die ganze Menge in den krystallinischen Zustand übergegangen. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Äther. Sie reagiert sauer und schmilzt bei 194° unter Zersetzung. Auch von dieser Verbindung waren keine stimmenden Analysen zu erreichen, doch erhielt ich aus ihr durch Behandeln mit Kaliumsulfhydrat ein gut krystallisierendes Thiopyrin. —

1-Phenyl-2-3-Methyl-4-Phosphinsäure-2,5 Thiopyrin.



Zur Darstellung des Thiopyrins wurde der alkoholischen Lösung des Chlormethylates der Phosphinsäure solange eine konzentrierte, alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat langsam zugefügt, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte. Hierbei trat eine leichte Erwärmung ein.

Darauf wurde zur Beseitigung des überschüssigen Kaliumsulfhydrates eine halbe Stunde lang ein Strom getrockneter Kohlensäure eingeleitet. Die Lösung wurde sodann filtriert, etwas eingedampft und zum Auskrystallisieren hingestellt. Hierbei schieden sich grosse, rötlich-violette Krystallnadeln des Kaliumsalzes des Thiopyrins aus, die, abfiltriert, mit etwas Alkohol nachgewaschen, auf den Tonteller abgepresst und getrocknet, bei 104° schmolzen.

Um die Säure zu erhalten, wurde das Kaliumsalz wieder in Alkohol gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, die Lösung auf dem Wasserbade — zur Vertreibung der Salzsäure — eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus

dieser Lösung das Thiopyrin auskrystallisiert. Hierbei scheidet sich die Verbindung in rein weissen, seidenglänzenden Krystallnädelchen, von asbestartigem Aussehen, aus, die durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wurden.

Das Thiopyrin ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Toluol. Es reagiert sauer und schmilzt bei 204 °. Mit schwefliger Säure versetzt, gibt es die Thiopyrinreaktion.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

0,1216 g Substanz gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 750 mm und 19 °.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,00 %	N = 9,79 %.

Phosphorbestimmung.

0.1610 g Substanz ergaben 0,0670 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 10,90 %	P = 11,52 %

Schwefelbestimmung.

0,1008 g Substanz ergaben 0,0816 g $BaSO_4$.

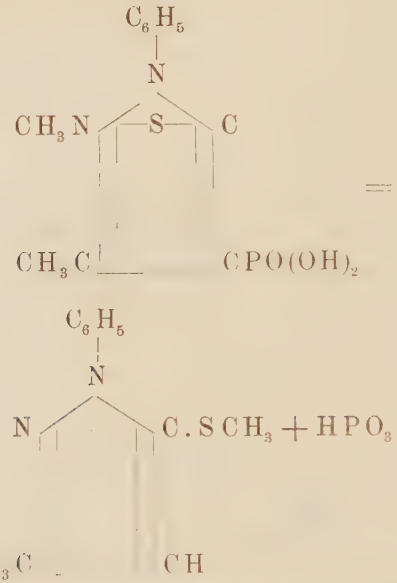
Berechnet:	Gefunden:
S = 11,19 %	S = 11,11 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1182 g Substanz ergaben 0,2044 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,47 %	C = 47,15 %
H = 4,57 %	H = 5,31 %.

Unterwirft man das Thiopyrin im luftverdünnten Raume der trockenen Destillation, so geht es unter Abspaltung von Metaphosphorsäure und Umlagerung der Methylgruppe in 2 Stellung in das Pseudothiopyrin über.



Dasselbe destillierte bei dem angegebenen Versuch unter einem Druck von 30 mm in der Hauptmenge zwischen 200° und 220° über, worauf das Thermometer schnell bis 260° stieg, während sich der Rückstand zersetzte.

Das Destillat stellt ein dickes, gelbes Öl dar. Nähere Untersuchungen der Thiopyrinphosphinsäure waren mir leider nicht möglich, da ich immer nur geringe Mengen derselben erhielt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternahm, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit zuteil werden liess, auszusprechen.